

Laid-Open Patent Application

Publication No.: JP 1982-127426

Published date: August 7, 1982

Filing No.: JP 1981-10813

Filing date: January 29, 1981

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Method for Removing Nitrogen Oxide

2. Scope of Patent Claims

(1) A method for removing nitrogen oxide, characterized by comprising using a catalyst composition containing a component A and a component B below when removing nitrogen oxide containing gas by contact reduction at temperatures from 400°C to 700°C in the presence of ammonia:

A: at least one selected from the group consisting of a ternary composite oxide consisting of titanium (Ti), phosphorus (P), and silicon (Si), a ternary composite oxide consisting of Ti, P, and zirconium (Zr), and a quaternary composite oxide consisting of Ti, P, Si, and Zr; and

B: an oxide of at least one element selected from the group consisting of tungsten (W), cerium (Ce), and tin (Sn).

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for removing nitrogen oxide (hereinafter, referred to as NOx) contained in gas by contact reduction using ammonia as a reductant.

The present invention particularly provides a method for removing NOx by adding ammonia to toxic gas containing NOx to efficiently reduce NOx to harmless nitrogen at a high temperature of 400°C or higher, and further, using a catalyst having excellent performance in durability.

NOx contained in combustion exhaust gas exhausted from heat power stations and other industrial facilities causes environmental pollution. Therefore, researches and developments regarding techniques for removing NOx in exhaust gas proceed in various fields, and a large number of specific methods have been proposed.

Among all, selective contact reduction techniques using ammonia as a reductant, which are not affected by gasses [sulfur oxide (hereinafter, referred to as SOx), water vapor, oxygen, and the like] coexisting in exhaust gas to remove NOx extremely selectively by reduction, is economically and technically advantageous as catalysts were developed that have excellent performance in durability, and thus they are the main stream in NOx removal techniques.

At present, most frequently industrially used catalysts have titanium oxide matrix, and catalysts made of

oxide combined with, for example, vanadium, tungsten, molybdenum, iron, and the like, or made of some types of sulfate are not only unaffected in NO_x reduction activity by SO_x, oxygen, carbon dioxide gas, water vapor, and the like coexisting in exhaust gas, but also have better activity compared with catalysts having active alumina matrix and have excellent resistant to acids, and thus they are the main stream of catalyst applied to selective contact reduction techniques using ammonia as a reductant.

Such catalysts having titanium oxide matrix describe above are, however, poor in heat resistance, and according to the examinations by the present inventors, when used for a long time in a range of temperatures from 300°C to 400°C, specific surface area of such catalysts is reduced to cause crystallization of catalytic components. Therefore, they have a disadvantage of reduction in catalytic activity. In contrast, exhaust gas containing NO_x from gas turbines, open hearth steel furnaces, glass melting furnaces, and the like is at high temperatures from 500°C to 600°C, and exhaust gas even from general boilers may be at high temperatures of 400°C or higher depending on conditions.

Performance of catalysts for removing NO_x, which are intended for these exhaust gases, needs to include heat resistance better than that in conventional catalysts and have sufficient activity even when used in a range of high temperature of 400°C or higher.

As the present inventors studied performance of

catalysts having the above-described titanium oxide matrix in the range of high temperatures of 400°C or higher, a part of ammonia added as a reductant for NO_x was oxidized so that catalytic activity sufficient for conversion to NO_x was not obtained, and when used for a long time, specific surface area of catalyst was reduced more than the result of the case used in the range of temperatures from 300°C to 400°C, causing crystallization of catalytic components and reduction in catalytic activity.

Considering the above problems, the present inventors researched keenly to obtain a catalyst having sufficient activity even at high temperatures and heat resistance, and as a result, found that a catalyst including: a ternary composite oxide consisting of titanium, phosphorus, and silicon, or a ternary composite oxide consisting of titanium, phosphorus, and zirconium, or a quaternary composite oxide consisting of titanium, phosphorus, silicon, and zirconium; and an oxide of at least one selected from the group consisting of tungsten, cerium, and tin overcomes the disadvantages above and maintains excellent performance over a long period of time, and thus completed the present invention.

In other words, the present invention is characterized in using a composite oxide selected from a ternary composite oxide consisting of titanium, phosphorus, and silicon (hereinafter, referred to as TiO₂-P₂O₅-SiO₂), a ternary composite oxide consisting of titanium, phosphorus,

and zirconium (hereinafter, referred to as $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$), and a quaternary composite oxide consisting of titanium, phosphorus, silicon, and zirconium (hereinafter abbreviated as $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$).

$TiO_2-P_2O_5-SiO_2$, $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$, and $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$ are active in themselves to NO_x in exhaust gas, and serve as carriers in the present invention, and further, the physical properties of these composite oxides give preferable physical properties to a finished catalyst.

These composite oxides are known as solid acid, demonstrate outstanding acidity, which is not found in each single oxide, and have high specific surface areas as well as excellent heat resistance. That is, these composite oxides are not a simple mixture of each single oxide but what is recognized to develop the unique physical properties by being formed into a ternary or quaternary composite oxide.

The high specific surface area of finished catalyst of the present invention results in enhancing the catalytic activity, and the heat resistance thereof results in effects such as high activity maintained for a long period of time. The composite oxides of the present invention are characterized in including phosphorous as a component element.

Although it is difficult to determine the role of each element consisting of the composite oxides to the performance on the finished catalyst, it can be understood

indirectly by comparison and examination of performance of the finished catalyst.

In the composite oxides, among various effects of containing phosphorous as a component element are recognized, it is particularly recognized in activity of the finished catalyst that oxidation of ammonia to NO_x is inhibited and further crystallization of catalytic components is inhibited, resulting in maintaining excellent activity of the finished catalyst for a long period of time.

TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂, and TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ used in the catalyst of the present invention are ternary and quaternary composite oxides having a BET surface area of 30 m²/g or more and having a composition in ranges of 25 to 98 mol% of TiO₂, 0.1 to 20 mol%, preferably 0.2 to 10 mol%, of P₂O₅, 1 to 55 mol% of SiO₂ and ZrO₂ (SiO₂ + ZrO₂) (relative to TiO₂ + P₂O₅ + SiO₂ + ZrO₂ = 100 mol% in any case).

Next, other catalytic components used with the composite oxides, such as TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂, and TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂, are preferably selected from oxides of tungsten, cerium, and tin. Although these oxides have heat resistance in themselves, they demonstrate further excellent heat resistance in a form of finished catalyst.

The catalyst of the present invention is a catalyst having a composition in ranges of 79 to 99 weight% of one composite oxide out of TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂, and TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂, and 1 to 30 weight% of an oxide of at

least one element selected from the group consisting of tungsten, cerium, and tin.

In order to prepare the composite oxides, such as $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$, $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$, and $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$, firstly: a titanium source may be selected from inorganic titanium compounds, such as titanium chlorides, titanium oxychloride, titanium sulfate, titanium oxysulfate, orthotitanic acid, metatitanic acid, gamma (γ)-titanic acid, organic titanium compounds, such as titanium oxalate and tetraisopropyl titanate, and the like; a phosphorous source may be selected from phosphoric acids, ammonium phosphates, and the like; a silica source may be selected from inorganic silicon compounds, such as colloidal silica, water glass, silicon tetrachloride, and silica gel, organic silicon compounds such as tetraethyl silicate, and the like; and a zirconium source may be selected from inorganic zirconium compounds, such as zirconium chloride, zirconium oxychloride, zirconium sulfate, zirconium oxysulfate, zirconium nitrate, and zirconium oxynitrate, organic zirconium compounds, such as zirconium oxalate and tetraisopropyl zirconate, and the like. Other than these, a composite material may be selected from titanium phosphate, zirconium phosphate, zirconium silicate, titanium silicate, and the like. Although these materials may contain a trace amount of impurities and contaminants, it is not a problem as long as they do not largely affect the physical properties of the above composite oxides.

A method for preparing the composite oxides may include the following methods, taking $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ as an example.

- (1) Titanium tetrachloride is mixed with colloidal silica, and added to phosphoric acid.

To this mixture, aqueous ammonia is added to produce precipitation, and the precipitate is separated by filtration and then washed with water. In this method, the resultant cake is dried and then calcined at 150°C to 800°C, preferably 300°C to 750°C.

- (2) Colloidal silica is added to a water-washed cake of orthotitanic acid or metatitanic acid, and then phosphoric acid is added to be mixed. Ammonia is mixed to this mixture for neutralization to produce precipitate, and the precipitate is separated by filtration and then washed with water. In this method, the resultant cake is dried and then calcined at 150°C to 800°C, preferably 300°C to 750°C.

Specifically, the method is carried out in the following manner. That is, the compounds of above titanium source, phosphorous source, and silicon source are taken so as to satisfy the predetermined amount, and in a state of an acid aqueous solution or sol, it provides titanium, phosphorous, and silicon at a concentration from 1 to 50 g/l in terms of oxide and maintains at 10°C to 100°C. Aqueous ammonia is dropped therein as a neutralizer while stirring, and a coprecipitation compound consisting of titanium, phosphorous, and silicon is produced for ten

minutes to three hours at a pH of 4 to 10, and then separated by filtration and thoroughly washed with water, followed by being dried at 80°C to 140°C for one to ten hours, and calcined at 150°C to 800°C, preferably 300°C to 750°C, for one to ten hours and thus $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ can be obtained.

$\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ may also be obtained in the similar manner as $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Next, as a starting material of the catalytic components used with the above composite oxides, a tungsten source may be selected from tungsten oxide, ammonium paratungstate, tungstic solutions, and the like, a cerium source may be selected from cerium oxide, cerium nitrate, cerium sulfate, cerium ammonium nitrate, cerium ammonium sulfate, and the like, a tin source may be selected from tin oxide, stannic acid, tin nitrate, tin chloride, tin sulfate, tin oxalate, and the like.

An example of a method for preparing the catalyst according to the present invention is, in a case of containing $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ and tungsten, to mix $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ powder obtained in the method described above with a binder, a reinforcer, and the like, as needed, to add an aqueous solution or aqueous oxalic acid or ethanolamine solution containing a tungsten compound, to thoroughly knead with a kneader, to further add water appropriately, and to extrude the mixture with an extruder in an arbitrary shape. Then, the extruded product is dried at 20°C to 150°C, and

calcined at 300°C to 800°C for one to ten hours to obtain a catalyst. In addition, as another applicable method, TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 powder is molded in an arbitrary shape in advance, and dried and calcined, followed by impregnation or baking to make it support the tungsten component.

In the method for preparing the catalyst, the moldability can be improved by adding a flammable organic polymer compound, such as polyethylene glycol, starch, graphite, polyacrylamide, polyvinyl alcohol, celluloses like methylcellulose, and the like. Moreover, the mechanical strength of the catalyst can be improved by adding, as a reinforcer, inorganic fibers, such as glass fibers, metal fibers, and kaowools, clay, silica, silica-alumina, alumina, zirconium, gypsum, borax, and the like.

The shape of the catalyst may be appropriately selected from the forms of pellet, pipe, plate, cell, ribbon, corrugated sheet, donut, any shape of integral molding, and the like. In addition, methods for preparing the catalyst by coating the catalyst components on a cell carrier of cordierite, mullite, silica-alumina, or the like, and a metal matrix of gauze or the like may be employed.

Although the method for removing NOx of the present invention is varied depending on types and properties of the exhaust gas subjected to the process, the amount of ammonia (NH_3) to be added is, firstly, preferably from 0.5 mol to 3 mol per 1 mol of NOx. This is because particular attention has to be paid not to exhaust excessive NH_3 as

unreacted matter. Next, the processing temperature is from 150°C to 800°C, particularly preferred to be from 400°C to 700°C, and the space velocity is from 1,000 Hr⁻¹ to 100,000 Hr⁻¹, particularly preferred to be in the range from 3,000 Hr⁻¹ to 30,000 Hr⁻¹. Although the process pressure is not particularly limited, it is preferably in the range from 0.01 to 10 Kg/cm².

Hereinafter, the present invention is described more in detail with Examples and Comparative Examples. It should be noted, however, that the present invention is not limited to these Examples.

Example 1

TiO₂-P₂O₅-SiO₂ was prepared in the following method.

To 200 l of water, 11.0 Kg of titanium tetrachloride [TiCl₄] was gradually dropped while ice-cooled and stirred, and then 3.15 Kg of SNOWTEX-0 (silica sol manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd., containing 20 to 21 weight% as SiO₂) was added, and after thoroughly stirred, 0.27 Kg of phosphoric acid [H₃PO₄] was added. While keeping this at temperatures approximately 30°C and thoroughly stirring, aqueous ammonia was gradually dropped, added until obtaining the pH of approximately 7, and further left there for two hours of aging. The resultant coprecipitation compound was separated by filtration and washed with water, and then dried at 120°C for five hours, and calcined at 550°C for five hours. The resultant calcined product was ground to be provided for the catalyst preparation

described below.

The composition of the powder was $TiO_2:P_2O_5:SiO_2 = 83:2:15$ (molar ratio) as an oxide.

To 1 Kg of the above powder, 20 g of methylcellulose was added and thoroughly mixed, and then 200 ml of an aqueous ethanolamine solution containing 129 g of ammonium paratungstate [$(NH_4)_{10} \cdot (W_{12}O_{46}H_{10}) \cdot 6H_2O$]. It was thoroughly mixed with a kneader, and 25 g of oxalate acid was added and thoroughly kneaded.

After further kneaded while an appropriate amount of water was added, it was molded with an extruder into cylindrical pellets of 4 mm in diameter and 5 mm in length, and dried at 120°C for six hours, followed by being calcined in air at 700°C for five hours. The resultant catalyst had a composition of $(TiO_2-P_2O_5-SiO_2):WO_3 = 90:10$ (weight%), and BET specific surface area was 150 m^2/g .

Example 2

$TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ was prepared in the following method.

To 150 l of water, 24.0 l of an aqueous sulfuric acid solution of titanyl sulfate (containing 250 g/l as TiO_2 , 1200 g/l total sulfuric acid) was gradually dropped while ice-cooled and stirred, and then 100 l of an aqueous solution in which 5.35 Kg of zirconyl nitrate [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$] was dissolved was added, and while thoroughly stirring, aqueous ammonia was gradually dropped, added until obtaining the pH of approximately 4. After that,

10 l of an aqueous solution in which 2.03 Kg of ammonium phosphate $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ was dissolved was added and after thoroughly stirred, ammonia was added until obtaining the pH of approximately 7 and further left there for 15 hours of aging. The resultant coprecipitate was separated by filtration and washed with water, and then dried at 120°C for five hours, and calcined at 550°C for five hours. The resultant calcined product was ground to be provided for the catalyst preparation described below. The composition of the powder is $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{ZrO}_2 = 75:5:20$ (molar ratio) as an oxide.

To 1 Kg of the above powder, 20 g of methylcellulose was added and thoroughly mixed, and then 200 ml of an aqueous solution in which 25 g of oxalic acid was dissolved was added. It was thoroughly mixed with a kneader and thoroughly kneaded, and after further kneaded while an appropriate amount of water was added, it was molded with an extruder into cylindrical pellets of 4 mm in diameter and 5 mm in length, and dried at 120°C for six hours, followed by being calcined in air at 450°C for five hours. These pellets were immersed in an ammonium paratungstate solution, supporting 10 weight% as WO_3 , and dried at 120°C for six hours, followed by calcining in air at 700°C for five hours. The resultant catalyst had BET specific surface area of 110 m^2/g .

Comparative Example 1

Using powder of commercially available anatase TiO_2 ,

a catalyst was prepared according to Example 2. The resultant catalyst had BET specific surface area of 50 m²/g.

Comparative Example 2

Using powder of commercially available silica, a catalyst was prepared according to Example 2. The resultant catalyst had BET specific surface area of 160 m²/g.

Comparative Example 3

Using powder of commercially available zirconium oxide, a catalyst was prepared according to Example 2. The resultant catalyst had BET specific surface area of 15 m²/g.

Comparative Example 4

After mixing powder of commercially available anatase TiO₂ and silica, ammonium phosphate was added and a catalyst having the same catalytic composition was prepared according to Example 2.

Example 3

Regarding each catalyst of Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 through 4, catalytic activity was tested in the following method. Fifteen milliliters of a catalyst was filled in a quartz glass reaction tube having an inner diameter of 18 mm, and after setting a reaction temperature by heating the reaction tube with an electric furnace, a synthetic gas of the following composition was introduced to a catalyst bed at a space velocity of 10,000 Hr⁻¹ to obtain reaction temperature and NOx reduction rate (%). (For NOx analysis, chemiluminescent CLD75 manufactured

by Yanagimoto was used.)

NO	200 ppm
NH ₃	200 ppm
SO ₂	10 ppm
O ₂	15 mass%
CO ₂	10 mass%
H ₂ O	10 mass%
N ₂	the residue

It should be noted that calculation was carried out with NO_x Reduction Rate (%) = (1 - NO_x Concentration at Outlet / NO_x Concentration at Inlet) × 100.

Table 1 (NO_x Reduction Rate %)

Catalyst	Composition	Temperature (°C)						
		400	450	500	550	600	650	700
Example								
1	[TiO ₂ (83)P ₂ O ₅ (2)SiO ₂ (15)](90)+WO ₂ (10)	86	88	88	87	83	78	69
2	[TiO ₂ (75)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (20)](90)+WO ₃ (10)	85	88	90	91	84	76	67
Comparative Example								
1	[TiO ₂ (100)](90)+WO ₃ (10)	65	69	70	68	53	32	6
2	[SiO ₂ (100)](90)+WO ₃ (10)	25	28	29	31	31	29	22
3	[ZrO ₂ (100)](90)+WO ₃ (10)	52	56	58	59	52	47	39
4	[TiO ₂ (75)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (20)](90)+WO ₃ (10)	54	63	66	62	48	28	5

Note: In the composition above, [()] denotes mol%, and () denotes weight%.

Example 4

A cell catalyst was prepared in the following method. To 1 Kg of $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ powder obtained in Example 2, 40 g of methylcellulose was added and thoroughly mixed, and then 200 ml of an aqueous solution in which 25 g of sulfuric acid was dissolved was added. It was thoroughly mixed with a kneader and thoroughly kneaded, and after further kneaded while an appropriate amount of water was added, it was molded with an extruder into a cell of 1 mm in cell thickness, 4 mm of pore diameter, and 150 of pores, and dried at 120°C for six hours, followed by being calcined in air at 450°C for five hours. The cell catalyst was immersed in an ammonium paratungstate solution, supporting 10 weight% as WO_3 , and dried at 120°C for six hours, followed by calcining in air at 700°C for five hours. The resultant catalyst was cut into 3 pores-in-cell, and filled in filled in a quartz glass reaction tube having an inner diameter of 30 mm to carry out activity test according to Example 3. Table 2 shows NO_x reduction rate (%) at a space velocity of 5,000 Hr⁻¹.

Table 2 (NO_x Reduction Rate %)

Catalyst	Temperature (°C)

	400	450	500	550	600	650	700
Example 4	93	95	96	97	92	87	79

Examples 5 through 24

According to the preparation method in Example 2, catalysts were prepared by varying the composition of the composite oxides and the catalytic components to be used with them.

As material sources, sulfate was used for titanium, ammonium salts for phosphorous and tungsten, nitrate for zirconium and cerium, silica sol for silicon, and chloride for tin.

The activity tests of the catalysts were carried out according to Example 3.

Table 3 (NO_x Reduction Rate %)

Catalyst	Composition	Temperature (oC)						
		400	450	500	550	600	650	700
Example								
5	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)SiO ₂ (15)](90)+SnO ₂ (10)	85	88	89	87	82	74	63
6	[TiO ₂ (84)P ₂ O ₅ (1)SiO ₂ (15)](90)+SnO ₂ (10)	87	89	88	86	81	74	65
7	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (15)](90)+SnO ₂ (5)+CeO ₂ (5)	94	94	91	86	79	71	60
8	[TiO ₂ (83)P ₂ O ₅ (2)ZrO ₂ (15)](99.5)+CeO ₂ (0.5)	90	91	90	88	82	74	60
9	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (15)](99)+WO ₃ (1)	76	81	84	86	80	73	62
10	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (15)](95)+WO ₃ (5)	82	86	88	89	83	75	65

11	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (15)](80)+WO ₃ (20)	89	91	92		85	76	64
12	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (15)](70)+WO ₃ (30)	90	92	93		84	74	60
13	[TiO ₂ (79.5)P ₂ O ₅ (0.5)SiO ₂ (20)](90)+WO ₃ (10)	88	89	89	87	82	75	63
14	[TiO ₂ (70)P ₂ O ₅ (10)ZrO ₂ (20)](90)+WO ₃ (10)	80	84	87	86	83	76	68
15	[TiO ₂ (78)P ₂ O ₅ (2)SiO ₂ (10)ZrO ₂ (10)](90)+WO ₃ (10)	87	89	91	90	84	77	69
16	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)SiO ₂ (5)ZrO ₂ (10)](90)+WO ₃ (10)	86	89	90	90	83	76	68
17	[TiO ₂ (88)P ₂ O ₅ (2)SiO ₂ (10)](90)+WO ₃ (5)+CeO ₂ (5)	92	92	91	89	83	74	61
18	[TiO ₂ (89)P ₂ O ₅ (1)ZrO ₂ (10)](90)+SnO ₂ (5)+CeO ₂ (5)	86	89	90	90	84	77	68
19	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)ZrO ₂ (15)](70)+SnO ₂ (30)	89	90	90	88	85	76	63
20	[TiO ₂ (70)P ₂ O ₅ (10)ZrO ₂ (20)](95)+CeO ₂ (5)	88	89	87	84	80	71	61
21	[TiO ₂ (79.5)P ₂ O ₅ (0.5)SiO ₂ (20)](95)+SnO ₂ (5)	88	88	87	85	79	72	62
22	[TiO ₂ (88)P ₂ O ₅ (2)ZrO ₂ (10)](99)+SnO ₂ (1)	80	84	85	83	80	73	61
23	[TiO ₂ (80)P ₂ O ₅ (5)SiO ₂ (5)ZrO ₂ (10)](90)+SnO ₂ (10)	87	90	90	88	82	75	66
24	[TiO ₂ (79)P ₂ O ₅ (1)SiO ₂ (10)ZrO ₂ (10)](90)+SnO ₂ (10)	87	90	89	87	80	73	65

Example 25

To check heat resistance of the catalysts according to the present invention, the catalysts of Examples 1, 2, and 5 and Comparative Examples 1 and 4 were maintained in air at 700°C for 500 hours to measure the changes in catalytic activity according to example 3. Table 4 shows the results of testing at 600°C.

Table 4 (NO_x Reduction Rate %)

Catalyst	New product	500hr
----------	-------------	-------

Example 1	83	83
2	84	83
5	82	82
Comparative Example 1	53	42
4	48	41

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭57-127426

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和57年(1982) 8月7日
B 01 D 53/36 102 7404-4D
B 01 J 27/18 7059-4G 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 硝素酸化物の除去方法

⑯ 特 願 昭56-10813
⑰ 出 願 昭56(1981) 1月29日
⑱ 発明者 井上明
箕面市栗生間谷1391番地
⑲ 発明者 三井紀一郎

吹田市南正雀2丁目21番3号
⑳ 発明者 小野哲嗣
尼崎市東園田町4丁目153の1
㉑ 出願人 日本触媒化学工業株式会社
大阪市東区高麗橋5丁目1番地
㉒ 代理人 山口剛男

明細書

1. 発明の名称

硝素酸化物の除去方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硝素酸化物含有ガスを、アンモニアの存在下400～700℃の温度で接触還元除去するに際し、下記AおよびB成分を含有してなる触媒組成物を使用することを特徴とする硝素酸化物の除去方法。

A：チタニウム(Ti)とリン(P)とケイ素(Si)とからなる三元系複合酸化物、TiとPとジルコニウム(Zr)とからなる三元系複合酸化物およびTiとPとSiとZrとからなる四元系複合酸化物からなる群から選ばれた少くとも1種。

B：タンクステン(W)、セリウム(Ce)およびスズ(Sn)よりなる群から選ばれた少くとも1つの元素の酸化物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガス中に含まれる硝素酸化物(以下

NO_xとする。)を還元剤としてアンモニアを用いて接触還元除去する方法に関する。

特に本発明は、NO_xを含有する有害ガスにアンモニアを加え、400℃以上の高温で効率よくNO_xを無害な窒素に還元し、しかも耐久性の優れた性能を有する触媒によるNO_xの除去方法を提供するものである。

火力発電所その他の産業施設から排出される燃焼排ガス中に含有するNO_xは環境汚染の原因となつてゐる。そのため、排ガス中のNO_xの除去技術に関する研究開発が各方面において進められており、具体的な方法が数多く提案されている。

まかでもアンモニアを還元剤とする選択的接触還元法は、排ガス中に共存するガス(硫黄酸化物(以下SO_xとする)、水蒸気、酸素等)の影響を受けず、極めて選択的にNO_xを還元除去し、耐久性の優れた性能を有する触媒が開発されるに至り、経済的、技術的に有利になり、NO_x除去法の主流となつてゐる。

以上の高温の排ガスのものもある。

これらの排ガスを対象とする NO_x 除去用触媒の性能としては従来の触媒以上の耐熱性を具備することが必要であり、かつ 400℃ 以上の高温領域で使用しても充分活性を有する性能が必要である。

上述した酸化チタンを基材とする触媒について 400℃ 以上の高温領域での性能を本発明者らが検討したところ、NO_x の還元剤として添加したアンモニアの一部が酸化され、NO_x に転化するため充分な触媒活性が得られず、長時間使用すると、上述した 300～400℃ の温度範囲で使用した場合の結果以上に触媒の比表面積が減少し、触媒成分の結晶化が起り、触媒活性が低下した。

本発明者らは上記の点に鑑み、高温においても充分活性を有し、かつ耐熱性を具備した触媒を得んとして銳意研究した結果、チタニウムとリンとケイ素とからなる三元系複合酸化物あるいはチタニウムとリンとジルコニアとからな

現在、最も多く工業的に使用されている触媒は酸化チタンを基材としており、例えば、バナジウム、タンクステン、モリブデン、鉄などをチタンと組合わせた酸化物、あるいは一部硫酸塩からなる触媒は排ガス中に共存する SO_x、酸素、炭酸ガス、水蒸気などによつて NO_x 還元活性に影響を受けないばかりか、活性アルミニナを基材とする触媒に比べ活性もよく、耐酸性にも優れているためアンモニアを還元剤とする選択的接触還元法において、用いられる触媒のなかで主流となつている。

しかしながら、上述した酸化チタンを基材とする触媒は耐熱性が弱く、本発明者らが検討したところによれば 300～400℃ の温度範囲で長時間使用すると、触媒の比表面積が減少し、触媒成分の結晶化が起る。このため触媒活性が低下する欠点を有している。一方、ガスターピン、製鋼用平炉およびガラス溶解炉等からの NO_x 含有排ガスは 500～600℃ の高温であり、また通常のボイラーや条件によつては 400℃

る三元系複合酸化物あるいはチタニウムとリンとケイ素とジルコニアとからなる四元系複合酸化物とタンクステン、セリウム、スズの元素よりなる群から選ばれた少くとも 1 種の酸化物とよりなる触媒が上記の欠点を克服して、長期にわたり優れた性能を持続することを見出しう本発明を完成した。

すなわち、本発明の触媒の特徴とするとところは、チタニウムとリンとケイ素とからなる三元系複合酸化物（以下 TiO₂-P₂O₅-SiO₂ と略記する）、チタニウムとリンとジルコニアとからなる三元系複合酸化物（以下 TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ と略記する）およびチタニウムとリンとケイ素とジルコニアとからなる四元系複合酸化物（以下 TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ と略記する）からえらばれた複合酸化物を使用することにある。

TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ および TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ はそれ自身排ガス中の NO_x に対して活性を持つと同時に、本発明においては、粗体の役割をもかねており、しかもこれらの複

合酸化物の物性も完成触媒に対し好ましい物性を与えるものである。

これらの複合酸化物は固体酸として知られ、構成するおののおのの単独の酸化物には見られない顕著な酸性を示し、また高比表面積を有すると共に優れた耐熱性を有する。すなわち、これらの複合酸化物はおののおのの単独の酸化物を単に混合したものではなく、三元系あるいは四元系複合酸化物を形成することにより、その特異な物性が発現するものと認めることのできるものである。

本発明の完成触媒が高比表面積を有することは触媒活性を高め、また、耐熱性を有することは高い活性を長期間持続させる等の効果をもたらすのである。本発明の複合酸化物の特徴とするとところはリンを構成元素としている点である。

複合酸化物を構成する個々の元素の完成触媒の性能に対する役割を調べることは難しいことであるが、完成触媒の性能を比較検討することによって、間接的に知ることができる。

特開昭57-127426(3)

複合酸化物中、リンを構成元素とすることによる効果は種々認められるなかでも、とくに完成触媒の活性において、アンモニアの NO_xへの酸化を抑制し、更に触媒成分の結晶化を抑制しその結果、完成触媒の優れた活性を長期間維持することに認めることのできるものである。

本発明の触媒において用いる TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ および TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ はその BET 表面積として 3.0 m²/g 以上のものであり、それらの組成は TiO₂ として 25~98 モル %, P₂O₅ として 0.1~20 モル %, 好ましくは 0.2~1.0 モル %, SiO₂ および ZrO₂ として (SiO₂+ZrO₂) 1~55 モル % (いずれも TiO₂+P₂O₅+SiO₂+ZrO₂=100 モル % に対して) の範囲を構成してなる三元系および四元系複合酸化物である。

つぎに、TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ および TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ 等の複合酸化物と共に用いる他の触媒成分としては、タンクステン、セリウム、スズの酸化物のなかから選ばれるのが好ましい。これらの酸化物はそれ自身耐熱性

素化合物およびテトラエチルシリケートなど有機ケイ素化合物などから選ぶことができ、ジルコニウム源として塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウムなどの無機性ジルコニウム化合物および硫酸ジルコニウム、テトライソプロピルジルコネートなどの有機性ジルコニウム化合物などから選ぶことができる。その他に複合原料として、リン酸テタン、リン酸ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸チタンなどから選ぶことができる。そしてこれらの原料中には、微量の不純物、混入物のあるものがあるが、得られる上記複合酸化物の物性に大きく影響を与えるものでない限り問題とならない。

複合酸化物の調製法としては、TiO₂-P₂O₅-SiO₂ を例として以下の方法が挙げられる。

- ① 4 塩化チタンをコロイド状シリカと共に混合し、リシ酸を添加する。

この混合物にアンモニア水を添加、中和し

を有してはいるが、完成触媒となつて更にすぐれた耐熱性を示す。

本発明の触媒は組成として、TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ および TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ 等のうち、1 種の複合酸化物が、70~99 質量 %、タンクステン、セリウム、スズの元素よりなる群から選ばれた少くとも 1 種の酸化物が 1~30 質量 % の範囲を構成してなる触媒である。

TiO₂-P₂O₅-SiO₂, TiO₂-P₂O₅-ZrO₂, TiO₂-P₂O₅-SiO₂-ZrO₂ 等の複合酸化物を調製するには、まず、チタニウム源として塩化チタン類、オキシ塩化チタニウム、硫酸チタン、オキシ硫酸チタニウム、オルトチタン酸、メタチタン酸、ガンマ(γ)-チタン酸などの無機性チタニウム化合物および硫酸チタニウム、テトライソプロピルチタネートなどの有機性チタニウム化合物などから選ぶことができ、リン源としてリン酸類およびリン酸アンモニウム類などから選ぶことができ、シリカ源としてコロイド状シリカ、水ガラス、4 塩化ケイ素、シリカゲルなど無機性ケイ

テ沈殿を生成せしめ、この沈殿物を沪別後水洗する。得られたケーキを乾燥後 150~800 °C で好ましくは 300~750 °C で焼成せしめる方法。

- ② オルトチタン酸あるいはメタチタン酸の水洗ケーキにコロイド状シリカを添加した後リシ酸を添加し混合する。この混合物にアンモニアを添加、中和して沈殿物を生成せしめ、この沈殿物を沪別後水洗する。得られたケーキを乾燥後 150~800 °C で好ましくは 300~750 °C で焼成せしめる方法。

この方法は具体的には以下のとく実施される。すなわち、上記チタニウム源、リン源およびケイ素源の化合物を所定量になるようにとり、酸性の水溶液またはソル状態でチタニウム、リンおよびケイ素を酸化物換算して 1~50 % の濃度とし、10~100 °C に保つ。その中へ攪拌下中和剤としてアンモニア水を滴下し、10 分間かいし 3 時間、pH 4~10 にてチタン、リンおよびケイ素よりなる共沈化合物を生成せし

特開昭57-127426(4)

め、沪別し、よく洗浄したのち80～140℃で1～10時間乾燥し、150～800℃好ましくは300～750℃で1～10時間焼成して $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ を得ることができる。

$TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ および $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$ についても $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ と同様にして調製することができる。

つぎに、上記複合酸化物と共に用いる触媒成分の出発原料としてタンクスチーン源として、酸化タンクスチーン、パラタンクスチーン酸アンモニウム、タンクスチーン酸溶液、などから選ぶことができ、セリウム源として酸化セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム、硫酸セリウムアンモニウムなどから選ぶことができ、スズ源として酸化スズ、スズ酸、硝酸スズ、塩化スズ、硫酸スズ、酢酸スズなどから選ぶことができる。

本発明にかかる触媒調製法として一例を示せば、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ とタンクスチーンを含む場合、上述の方法で得た $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ の粉体と、必

アルミナ、アルミナ、ジルコニア、石コク、ホウ砂等を添加することにより、触媒の機械的強度を向上させることができる。

触媒形状として、ペレット状、パイプ状、板状、格子状、リボン状、波板状、ドーナツ状、その他一体化成型されたものなどが適宜選ぶことができる。又、コーチエライト、ムライトあるいはシリカーアルミナ等の格子状の担体および金網等の金属基材上に触媒成分を被覆する触媒調製法も採用できる。

本発明の NO_x 除去方法は処理の対象となる排ガスの種類、性状によつて異なるが、まずアンモニア(NH_3)の添加量は、 NO_x 1モル当り0.5～3モルが好ましい。過剰の NH_3 は未反応分として排出されないよう留意しなければならないからである。次に処理温度は150～800℃、特に400～700℃が好ましく、空間速度は1,000～100,000hr⁻¹、特に3,000～30,000hr⁻¹の範囲が好適である。処理圧力は特に限定はないが0.1～1.0kg/cm²の範囲が

要ならば、バインダー、補強剤等を混合し、タンクスチーン化合物を含む水溶液、もしくは、硅酸、あるいはエタノールアミン水溶液等を添加して、ニードルでよく練りさらに適當な水を追加し、その混合物を押出機で任意の形状に成型する。ついで成型物を20～150℃で乾燥し、300～800℃で1～10時間焼成して触媒を得ることができる。また別法として、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ の粉体を予め任意の形状に成形し、乾燥、焼成した後、これにタンクスチーン成分を含むあるいは焼付により担持させる方法が採用できる。

上述の触媒調製法において、バイダーとして、ポリエチレンクリコール、デンプン、グラファイト、ポリアクリルアマイド、ポリビニールアルコール、メチルセルローズ等のセルロース類等の可燃性有機高分子化合物を添加することにより、成型性をよくすることができる。また、補強剤として、ガラス繊維、メタル繊維、カオクラー等の無機繊維、粘度、シリカ、シリカ-

好ましい。

以下に実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものでない。

実施例1

$TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ を以下に述べる方法で調製した。

水200g KC4塩化チタン($TiCl_4$)1.0kgを氷冷搅拌下、徐々に滴下し、次にスノーテックス-0(日産化学製シリカゲル、 SiO_2 として20～21重量%含有)315kgを加え、よく搅拌した後リン酸(H_3PO_4)0.27kgを加えた。これを温度約30℃に維持しつつ、よく搅拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し、pHが約7になるまで加え、さらにそのまま放置して2時間熟成した。得られた共沈化合物を沪過、水洗後120℃で5時間乾燥し、550℃で5時間焼成した。かくして得られた焼成物を粉碎し、以下の触媒調製に供した。

粉体の組成は、酸化物として $TiO_2 : P_2O_5 : SiO_2$

= 83 : 2 : 15 (モル比)である。

上記の粉体 1 g にメチルセルローズ 20 g を加え、よく混合した後、パラタンクステン酸アンモニウム [(NH₄)₂·(W₁₂O₄₆H₁₀)·6H₂O] 129 g を含むエタノールアミン水溶液 200 mL を加えた。ニーダーでよく混合し、酢酸 25 g を加えよく練り合わせた。

さらに適量の水を加えつつ練つた後、押出機で直径 4 mm、長さ 5 mm の円柱状ペレットに成型し、120℃で 6 時間乾燥後、空気中 700℃で 5 時間焼成した。得られた触媒の組成は (TiO₂-P₂O₅-SiO₂) : WO₃ = 90 : 10 (重量比) であり、BET 比表面積は 150 m²/g であつた。

実施例 2

TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ を以下に述べる方法で調製した。

水 150 mL に硫酸チタニルの硫酸水溶液 (TiO₂ として 250 g/L、全硫酸 1200 g/L を含有) 240 mL を氷冷攪拌下、徐々に滴下し、次に硝酸ジルコニル [ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O] 5.35 kg を溶解

て、WO₃ として 10 重量% 搾持し、120℃で 6 時間乾燥後、空気中 700℃で 5 時間焼成した。得られた触媒の BET 比表面積は 110 m²/g であつた。

比較例 1

市販のアナターゼ型 TiO₂ の粉末を用いて、実施例 2 に準じ触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は 50 m²/g であつた。

比較例 2

市販のシリカの粉末を用いて、実施例 2 に準じ触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は 160 m²/g であつた。

比較例 3

市販の酸化ジルコニウムの粉末を用いて、実施例 2 に準じ触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は 150 m²/g であつた。

比較例 4

市販のアナターゼ型 TiO₂ およびシリカの粉末を混合した後、リン酸アンモニウムを加え以下、実施例 2 に準じて、実施例 2 と同じ触媒組成を

特開昭57-127426(5)

した水溶液 100 mL を加え、よく搅拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し、pH が約 4 になるまで加える。その後リン酸アンモニウム [(NH₄)₂PO₄ · 3H₂O] 20.3 kg を溶解した氷浴液 10 L を加え、よく搅拌した後アンモニアを pH が約 7 になるまで加え、そのまま放置して 15 時間、熟成した。得られた共沈物を浮遊、水洗後 120℃で 5 時間乾燥し、550℃で 5 時間焼成した。かくして得られた焼成物を粉碎し、以下の触媒調製に供した。粉体の組成は、酸化物として TiO₂ : P₂O₅ : ZrO₂ = 75 : 5 : 20 (モル比) である。

上記の粉体 1 g にメチルセルローズ 20 g を加え、よく混合した後、酢酸 25 g を溶解した水溶液 200 mL を加えた。ニーダーでよく混合し練り合わせ、さらに適量の水を加えつつ練つた後、押出機で直径 4 mm 長さ 5 mm の円柱状ペレットに成型し、120℃で 6 時間乾燥後、空気中 450℃で 5 時間焼成した。このペレットをパラタンクステン酸アンモニウム溶液に浸漬し

有する触媒を調製した。

実施例 3

実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 4 の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行つた。触媒 1.5 g を内径 1.8 mm の石英ガラス製反応管に充填し、反応管を電気炉で加熱して反応温度を設定した後、下記組成の合成ガスを空間速度 10,000 h⁻¹ で触媒層に導入し、反応温度と NO_x 還元率の関係を求めた。(NO_x 分析は柳本製ケミルミ式 CLD75 型を使用した。)

NO	200 ppm
NH ₃	200 ppm
SO ₂	10 ppm
O ₂	15 容量%
CO ₂	10 容量%
H ₂ O	10 容量%
N ₂	残

$$\text{なお、NO}_x \text{還元率} (\%) = (1 - \frac{\text{出口のNO}_x \text{濃度}}{\text{入口のNO}_x \text{濃度}}) \times 100$$

で計算した。

表 1 (NO_x 避元率 %)

触媒	組成	温 度 (℃)						
		400	450	500	550	600	650	700
実施例 1 WO ₃ (10)	(TiO ₂ (83) P ₂ O ₅ (12) SiO ₂ (15))(90) + WO ₃ (10)	86	88	88	87	83	78	69
* 2 WO ₃ (10)	(TiO ₂ (75) P ₂ O ₅ (5) ZrO ₂ (20))(90) + WO ₃ (10)	85	88	90	91	84	76	67
比較例 1 WO ₃ (10)	(TiO ₂ (100))(90) + WO ₃ (10)	65	69	70	68	53	32	6
* 2 (SiO ₂ (100))(90) + WO ₃ (10)	25	28	29	31	31	29	22	
* 3 (ZrO ₂ (100))(90) + WO ₃ (10)	52	56	58	59	52	47	39	
* 4 (TiO ₂ (75) P ₂ O ₅ (5) ZrO ₂ (20))(90) + WO ₃ (10)	54	63	66	62	48	28	5	

注：上記組成において()はモル比を表わし、()は質量比を表わす。

実施例 4

格子状触媒を以下に述べる方法で調製した。実施例 2 によって得られた TiO₂-P₂O₅-ZrO₂ 粉体 1 kg にメチルセルローズ 40 g を加え、よく混合した後、硝酸 25 g を溶解した水溶液 200 ml を加えた。ニーダーでよく混合し練り合わせ、さらに適量の水を加えつつ練つた後、押出機でセル厚 1 mm、孔径 4 mm、150° の格子状に成型し、120°C で 6 時間乾燥後、空気中 450°C で 5 時間焼成した。この格子状触媒をバラタングステン酸アンモニウム溶液に浸漬して WO₃ として 10 重量% 携持し、120°C 6 時間乾燥後、空気中 700°C で 5 時間焼成した。得られた触媒を 3 mm 口に切り出し、内径 30 mm の石英ガラス製反応管に充填して実施例 3 に準じて活性試験を行つた。表 2 に空間速度 5,000 hr⁻¹ における NO_x 避元率(%)を示した。

表 2 (NO_x 避元率 %)

触媒	温 度 (℃)						
	400	450	500	550	600	650	700
実施例 4	93	95	96	97	92	87	79

実施例 5 ~ 24

実施例 2 の調製法に準じ、複合酸化物の組成およびそれと共に用いる触媒成分の組成を変えて触媒を調製した。

原料源としてチタニウムについて硫酸チタン、リン、タンクステンについてはアンモニウム塩、ジルコニア、セリウムについては硝酸塩、ケイ素についてはシリカゾル、スズについては炭化物を用いた。

触媒の活性試験は実施例 3 に準じて行つた。

表 3 (NO_x還元率%)

触媒	組成	還元率 (%)
実施例 5 SnO ₂ (10)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ SiO ₂ (5)] (90) +	400 450 500 550 600 650 700
# 6 SnO ₂ (10)	[TiO ₂ (84) P ₂ O ₅ SiO ₂ (15)] (70) +	65 68 89 87 82 74 63
# 7 SnO ₂ (5) + CeO ₂ (5)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (90) +	57 59 66 86 81 74 66
# 8 CeO ₂ (45)	[TiO ₂ (63) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (92) +	94 94 91 86 79 71 68
# 9 VO ₃ (1)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (99) +	76 81 84 86 80 73 62
# 10 VO ₃ (5)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (95) +	62 86 88 89 83 75 65
# 11 VO ₃ (20)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (80) +	39 91 92 57 85 76 64
# 12 VO ₃ (30)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (70) +	90 92 97 84 74 60
# 13 VO ₃ (10)	[TiO ₂ (74) P ₂ O ₅ SiO ₂ (20)] (90) +	88 89 89 87 82 75 63
# 14 VO ₃ (10)	[TiO ₂ (70) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (20)] (90) +	80 84 87 86 83 76 68
# 15 VO ₃ (10)	[TiO ₂ (76) P ₂ O ₅ SiO ₂ (10)] (90) +	67 89 91 90 84 77 69
# 16 VO ₃ (10)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ SiO ₂ (5) ZrO ₂ (10)] (86) +	89 90 90 83 76 68
# 17 VO ₃ (5) + CeO ₂ (5)	[TiO ₂ (88) P ₂ O ₅ SiO ₂ (10)] (90) +	92 92 91 89 83 74 61
# 18 VO ₃ (5) + SnO ₂ (5)	[TiO ₂ (89) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (10)] (90) +	86 89 90 90 84 77 66
# 19 SnO ₂ (30)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (15)] (70) +	89 90 90 88 85 76 63
# 20 CeO ₂ (5)	[TiO ₂ (70) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (20)] (95) +	85 89 87 85 79 72 62
# 21 SnO ₂ (5)	[TiO ₂ (75) P ₂ O ₅ SiO ₂ (5) ZrO ₂ (10)] (95) +	86 88 87 85 80 73 67
# 22 SnO ₂ (1)	[TiO ₂ (88) P ₂ O ₅ ZrO ₂ (10)] (99) +	80 84 85 83 80 73 66
# 23 (90) + SnO ₂ (10)	[TiO ₂ (80) P ₂ O ₅ SiO ₂ (5) ZrO ₂ (10)] (87) +	90 90 88 82 75 66
# 24 (90) + SnO ₂ (10)	[TiO ₂ (79) P ₂ O ₅ (1) SiO ₂ (10) ZrO ₂ (10)] (87) +	90 89 87 80 73 65

注：〔 〕）を×、（ ）を△とする。

実施例 25

本発明触媒の耐熱性を確認するために、実施例 1, 2, 5、比較例 1, 4 の触媒について空気中 700℃で 500 時間保持して、触媒活性の変化を、実施例 3に準じて測定した。600℃における試験結果を表 4 に示した。

表 4 (NO_x還元率%)

触媒	新 品	500時間
実施例 1	83	83
# 2	84	83
# 5	82	82
比較例 1	53	42
# 4	48	41

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口剛男